

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

6, E5793-01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-219994

(43)Date of publication of application : 08.08.2000

(51)Int.Cl.	C25D 3/38
	C25D 5/34
	C25D 7/00
	H05K 3/18

(21)Application number : 11-019795

(71)Applicant : ELECTROPLATING ENG OF
JAPAN CO

(22)Date of filing : 28.01.1999

(72)Inventor : SONE TAKAYUKI
WACHI HIROSHI

(54) COPPER PLATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase a service life of a plating solution, and to reduce the manufacturing cost by adsorbing an additive for a copper plating solution, in particular, a brightener in an article to be plated in advance, and achieving the electroplating in a copper plating bath containing no brightener.

SOLUTION: A brightener to be adsorbed in an article to be plated in advance includes bis (3-sulfopropyl) di-sulfide or its 2-sodium salt. Its concentration is 0.001-10 g/l. A polymer component and a leveler component can be added to the brightener. The polymer includes polyvinyl alcohol, and its concentration is preferably 0.01-100 g/l. The leveler includes acetamide, and its concentration is preferably 0.001-10 g/l. Regarding the operational condition, the liquid temperature in a plating bath is preferably 10-60° C, and the current density is preferably 0.1-10 A/dm².

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3124523

[Date of registration] 27.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-219994
(P2000-219994A)

(43) 公開日 平成12年8月8日 (2000.8.8)

(31) InCl ₃																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

フライオナー成分が、常にフノードサイドで酸分解されるものであり、しかも、フノード界面で分解されることのない有効な代替品を見いだせないとしたら、銅メッキ液へ添加剤を加えることは止め、故メッキ物に工夫を加えることができないかと考えたのである。

【0010】上述のコンセプトの基で研究を行ったところ、従来の電解銅メッキ液に加えた添加剤を事前に被覆材であるグリント配製液又はクエーハ等のバインド材と混合し、その混合物を被覆材に塗布して乾燥させた後、電解銅メッキ液に浸漬することによって、通常の電解銅メッキ液で行っていた処理と比較して、金属析出が促進され、メッキ膜の厚さは長くなったのである。

【0011】従って、請求項1には、多層フタリオン配膜はフタリオン等の炭化細孔性物質のバインダーと導電性等の内部を電解質膜メッキにより析出細孔で通貫する膜に用いる。銅メッキ液の添加割合にフタリオン成分を銅メッキ液に予め調整させ、フタリオン成分を含まない銅メッキ液中で銅メッキすることとを特徴とする銅メッキ法として、ここでいう電解質膜メッキ液には、特例の限定はなく、電解質膜メッキに用いることのできるものである。そのような膜質のものでも用いることができる。

【0012】そして、請求項2には、予め多量フリント配装成又はリエンハマーの精微細配装のハイボール等に示す如き多量フライトナーの内、極めて安定した性能を示すものを開示している。それ、フライトナー成分に一般にレニター成分及びポリマー成分と言われる薬品を一定量添加した溶液とし、予め数マキ物に添加するのである。これは、フライトナー成分を主剤とし、数マキ物の性質に応じてレニター成分及びポリマー成分を適宜加えるという意味である。従って、一般にフライトナー成分と称する、川一の化合物を含有する組合が多いが、本明細書では、投薬剤の化合物を混合させたものも含む概念として以下用いている。

【001】 請求項1に記載の被メッキ物に、例えば、
 せる「ライオン」[®]として具体的には、
 ギャロビム）ジナルフアイト又はその2ナトリウム塩、ヒ
 トリウム塩、ヒス（3-スルホ
 ム）ジナルフアイト又はその2ナトリウム塩、ヒス（4-
 ーナルホフエロル）ジナルフアイト又はその2ナトリウム塩、ヒス（4-
 ム塩、ヒス（p-スルホフエロル）ジナルフアイト又は
 の2ナトリウム塩、3-（ベンゾチアゾリル）-2-ナ
 フ）プロピルカルバミン塩又はそのナトリウム塩、N,N,N'-
 -ジメチル-ジチオカルバミン塩（3-スルホプロ
 ル）-エチル又はそのナトリウム塩、O-エチル-ジ
 エチル炭酸-S-（3-スルホプロピル）-エチル又はその
 はそのカリウム塩、チオ尿素及びその誘導体の一種又は二
 2種以上を、総炭素0.001〜10g/1の範囲内所
 いることが可能である。炭素0.001g/1以上の場
 合は、均一な成膜を達成することができず、一方、炭素

10g/1以上としても顕著な効果の上昇は得られないためである。

【0014】また、請求項2に記載したように、被メッキ物に吸着させるフライトナー成分には、従来はメッキ液に添加するものであったポリマー成分及びビレー成分

分を添加することが可能である。言い換えれば、有機チオ化合物を主剤とし、被メッキ物の性質に応じて酸重合有高分子化合物と有機酸アミド化合物とを配合したものであると考えるのである。ここていう、ポリマー成分としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセル

ローエ、ボリエチレンダリコール、ボリチロビレンダリコール、ステアリソ酸・ボリエチレンダリコールエステール、ステアリルアルコール・ボリエチレンダリコールエーテル、ノニルフェノール・ボリエチレンダリコールエーテル、オクチルフェノール・ボリエチレンダリコール

[illegible]

[0015] レベラ成分としては、有機酸アミド及びアミン化合物であり、具体的には、アセトアミド、プロピルアミド、ベンジルアミド、テトラメチル、メタクリルアミド、N,N-ジメチルテトラメチルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルテトラメチルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N

(一) ビロリアキチル酸アミド加水と分解物、チオペン
ラビニ、サフランニ等の一種又は二種以上を用いることが
できる。このレベラーを被メッキ物に吸着させる「アラ
イトナ」に含有させる場合は、 $0.001 \sim 10$ g/l の範囲の濃度とするこ
うである。

【0016】フライトナーの受容方法は、被メッキ物表面にフライトナーを含む溶液中に浸漬する方法、シャワーリングによる方法、スプレー噴霧法等工程ラインの設計により適したいずれの方法を採用しても差し支えない。フライトナー濃度に関しても特に限制は無く、被メッキ表面に目的とするフライトナーの単分子被覆の形成ができればよい。

よい。工機ライソンの処理速度、経済性等の要因を考慮して定めることが可能である。フライトナーを予め被メッキ物に吸着させる処理を、以下「フライトナー吸着処理」と称する。

【0011】更に、請求項3には、本件発明に係る電解メッキを行うのに最も適していると判断した炭素条の濃度は0.1~10A/dm²の範囲を示している。その条件とは、電解メッキ槽の液温は0~60℃及び電流密度は0.1~10A/dm²の条件下で電解するものである。この条件下で、メッキを付与するものである。

うことが、良好なメツキ性状と外觀を得るために必要な範囲だからである。

【0018】
【発明の実施の形態】以下、本発明に関する実施の形態として最適と思われるものを説明する。

【0019】 第1実施形態： 鋼線部を付着させるに電解銅メッキする事により、その配線部に存在する溝部の埋込性を確保した。このとき確保に用いた溝部では、 $0.20\mu\text{m}$ 、深さ $1.0\mu\text{m}$ の円筒状の凹部である。そして、メッキの付着性を確保するためには、当

膜露部の断面形状観察を行い、ミクロ的に $2 \sim 10 \mu$ にループで拡大して観察し、界面の密着状況等は光学金風顕微鏡を用いて適宜拡大して観察し、ミクロ的には走査電子顕微鏡を用いて10000 \sim 500000倍に拡大

・ 硫酸銅・マンギ組成

・ 添加剤（ミクロフアズCu

B. マンギ条件

溶液温度

電流密度
溶解時間
了ノ一材料

N 4 4 の試験条件		試験番号
試験温度	25℃ ± 1℃	①
試験速度	0.1 mm/min	②
試験荷重	10 mN	③
試験時間	10 min	④

	0 em /	
⑥		

注 1. ははちふのり
 注 2. ははちふのり
 注 3. ははちふのり

【0024】この表1中、試料番号■は、従来の方法を行った電解銅メッキの正常品を評価したものであり、本発明に係る試料番号■～■の場合の比較対象として用い

た。試験番号■は、メッキ液中に従来の添加剤をいっさい加えず、メッキ前のフライントナー処理も行わない場合には、良好な処理メッキが行えないことを裏付けするものとして用いている。そして、表1の試験番号■～■には、溶解性フノードである含フノードを用いたものである。

【0020】以上の結果を表1に示すが、表1中の試料

審判番手及び審判員に関しては、電解前のプラウトナー吸着処理を行っていないものであり、これに対し、原料番手番手に関しては、電解前のプラウトナー吸着処理を行つてゐる。

【0021】そして、電解銅メッキ処理を行うのである。このときのフลายトナー吸着処理は、ス(2-スルホプロピル)ジスルファイドの濃度0.005g/l溶液中に、水洗し精净化したウエハを10秒間浸す事に依り行った。

を用いた。具体的溶液組成及びメッキ条件は次の通りである。

[0022]

銅板	度	2.8 R/1
硫佐酸度		200 R/1
塩素イオン濃度		5.0 mR/1
0)	添加量表中記載	

1. $0\text{V}/\text{dm}^2$
4. $5\text{m}^2/\text{n}$
含リソ銅 (溶解性アノード) 又はPt/
Ti (不溶解性アノード)

新出願マークの品質評価結果		
マーク用外観 (白)	模写込み性	マーク認識性
光沢	良好	良好
光沢	良好	良好

調査区	不 良	不 良
ポリアー成分である、20/1のポリエ は、ポリマー成分である、20/1のポリ は、0.05g/1のフクロムとよりよい。 は、ポリマー成分、1ペー成分及びフ は、00を使用。		

るが、表2中に示した試料番号■'及び試料番号■'は、不溶解性アノードであるP₁/T₁を用いたものであることをここに明らかにしておく。

【0025】この結果、本発明に係る原料番号1～4は、材料番号1として示した従来の正當品と同様で品質的に何ら問題のない、良好な構組成み性、メッキの密着性に優れた製品の製造が可能であるとの結果が得られている。これらから分かることは、メッキ前のプライトナー

吸着処理を行うと、電解銅メッキ液中の添加剤の有無によらず、良好な通込みメッキ状態が得られるというのである。試料番号■の場合は、当初の予選通り、電解銅メッキの外観から異なるものとなり、適足のいく程度込み性も得ることができなかった。

【0026】そして、更に、電解銅メッキ液の寿命を調査するため、表1に示した試料番号■と試料番号■～■のメッキ液の溶液安定性を比較した。これは、銅メッキ

液に添加剤を含ませた場合は、その添加剤は途中で補充することなく、連続通電電解によるランニングテストとした。結果を表2に示す。試料番号■は試料番号■と、試料番号■は試料番号■と、アノード材質を変更したこと以外、電解条件等その他の条件は共通しない。

05

【0027】
[表2]

試料番号	メッキ品名	通電量(A・h/r/1)					
		0.00	0.25	0.50	1.00	2.00	
①	メッキ外観	光沢					
	溶液込み性	良好					
①'	メッキ外観	光沢					
	溶液込み性	良好					
②	メッキ外観	光沢					
	溶液込み性	良好					
③	メッキ外観	光沢					
	溶液込み性	良好					
④	メッキ外観	光沢					
	溶液込み性	良好					
④'	メッキ外観	光沢					
	溶液込み性	良好					

【0028】この表2の結果から分かるように、試料番号■のメッキ液は、添加剤を無補充として使用すると随時的にメッキ外観及びメッキの付随り性が悪くなっている。これに対し、試料番号■～■の本発明に係る方法で行った場合は、電解銅メッキ液が随時的に劣化せず、メッキ性能を低下させる要因とはならない。従って、電解銅メッキ液の寿命を長期にわたって維持することができ、極めて安定した溶液安定性を確保することができる。

【0029】更に、不溶解性アノードであるPb/Tiを用いた場合の特徴として、表2の試料番号■と■との結果を比較してみると、試料番号■の溶液安定性が非常に優れているのに対し、試料番号■の溶液の劣化が激しいことが分かる。従って、本発明に係るメッキ方法を採用することにより、不溶解性アノードの使用に

よる欠点を解消でき、同時に溶解性アノードを用いたときのメッキ液の添加剤のアノード分解及びアノードメンテナンスの煩雑さをなくすることが可能となるのである。

【0030】

【発明の効果】本発明に係る電解銅メッキ方法を用いることで、メッキ液としての寿命を長くし工程のランニングコストを極めて低減させ、メッキ液の煩雑な管理を不要としてトータル製造コストの削減を図ることが可能となり、不溶解性アノードの使用も容易とした。しかも、本発明に係る電解銅メッキ方法によって得られる析出銅層は、優れた均一析出を達成することができ、従来電解銅メッキ方法に比べ、より微細な回路への応用が可能で、製品不良の発生を効率的に削減することができるようになった。

フロントページの続き

フターム(参考) 4K023 A119 B406 C401 D407 D408
4K024 A409 B011 C404 C406 D410
CA16
5E343 A407 A422 B003 B024 C022
C078 D046 G008 G020